Über die Anwendung der Drudeschen Kölbchenmethode bei 30 cm Wellenlänge zur Untersuchung großer Konzentrationen wässeriger Elektrolyte

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Karl-Heinrich Riewe

aus Frankfurt a. d. Oder

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Mai 1935

Tag der Promotion: 20. Juni 1935

221

Referenten:

Professor Dr. O.v.Baeyer,
Professor Dr. M.v.Laue .

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

In der vorliegenden Arbeit wird die sogenannte Zweite Drudesche (Kölbchen-) Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstante (DK) und Hochfrequenzleitfähigkeit (HfL) sehr großer Elektrolyt-Konzentrationen benutzt.

1. Meßmethode.

Die Drudesche Kölbchenmethode besteht im Folgenden: Ein Meßkreis in Form eines Paralleldrahtsystems sei zuerst beiderseits durch irgendwie geformte Brücken begrenzt, und es sei Resonanz mit der Erregerwelle hergestellt. Wird nun eine der Brücken durch ein kleines mit zu untersuchender Flüssigkeit gefülltes Kölbchen ersetzt, so ist im allgemeinen das System um eine gewisse Strecke zu verlängern. Diese "Einstellung ℓ " erlaubt, nichtleitende und nichtabsorbierende Dielektrika mit bekannten Eichsubstanzen zu vergleichen. Ist das Kölbchen mit absorbierenden oder leitenden Stoffen gefüllt, so wird es nicht die ganze auf den Lecherdrähten einfallende Energie reflektieren. Durch den entstehenden Energieverbrauch wird der "Reflexionsfaktor ρ^2" so definiert, daß die Größe $(1-\rho^2)$ ein Maß ist für die Verluste im Kölbchen. Von diesem hängt, bei stets konstanter Kopplung, die im Meßkreis vorhandene Schwingungsenergie ab. Einstellung und Reflexionsfaktor sind mit DK und HfL des Dielektrikums durch die folgenden Gleichungen verknüpft. Tabelle 1 zeigt den formelmäßigen Zusammenhang zwischen a und b einerseits und Einstellung sowie Reflexionsfaktor andererseits. Die Größe a ist proportional der HfL, b bis auf eine additive Konstante der DK.

Um den Gang jener beiden Apparatgrößen mit a (HfL) und b (DK) uns klar zu machen, können wir zwei - leider bisher nicht verwirklichbare - Idealfälle unterscheiden:

1. Es bleibe die DK und damit b konstant. Bei zunehmender HfL (a) wird das ℓ erst langsam kleiner und nähert sich dann schnell dem Wert Null. Der Reflexionsfaktor durchläuft ein ziemlich breites Minimum und nähert sich wiederum dem Anfangswert 1.

2. Im anderen Fall bleibe die HfL und damit a konstant. Bei zunehmender DK durchläuft im allgemeinen das ℓ ein Maximum, der Reflexionsfaktor nimmt zu.

Bei kleiner HfL und bei in erster Näherung konstanter DK ist sehr häufig gemessen worden, also im ersten Teilbereich des Falles 1 : bei langsam abnehmendem ℓ und ziemlich schnell abnehmendem Reflexionsfaktor. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode im Bereich des Minimums und nahe bei $\ell = 0$ erprobt.

Während sich die Einstellung direkt aus einer Längenmessung ergibt, muß das durch die Messung der im System vorhandenen Energie mittelbar bestimmt werden. Hierzu wurde der Ausschlag eines Spiegelgalvanometers mit Thermokreuz verwendet. Die Messung in dem bisher oft verwendeten Bereich kleiner Leitfähigkeit spielt sich so ab, daß zuerst mittels einer Reihe Eichsubstanzen (Wasser und Wasser-Aceton- oder Wasser-Dioxan-Gemische) die Kölbchenkapazitäten $\mathcal{C}$ und $\mathcal{C}_0$ bestimmt werden. Dann wird bei leitenden Stoffen die HfL als bekannt angenommen, aus dem so errechneten Werte von a und der gemessenen Einstellung die DK und der Reflexionsfaktor dieser Eichlösungen berechnet, das letztere als Funktion der Größe des Resonanzausschlages aufgetragen und so die Eichkurve für den Reflexionsfaktor gewonnen. Bei Untersuchung anderer Substanzen mit unbekannter HfL wird aus der Größe des Ausschlages der Reflexionsfaktor mittels der Eichkurve bestimmt und aus ihr sowie der abgelesenen Einstellung in

den Gleichungen (4) die DK und HfL berechnet.

2. Formeln.

Es bedeutet:
ε DK, κ Leitfähigkeit in $cm^{-1}\,Ohm^{-1}$, Λ Äquivalentleitfähigkeit, γ Konzentration in Grammäquivalenten pro Liter, λ Wellenlänge in cm, der Index ω hochfrequente Werte.

Von den Kölbchenkonstanten Drudes entspricht das δ der durch die eingefüllte Substanz veränderlichen, das δ_1 der nicht beeinflußbaren Kapazität. Der Reflexionsfaktor ρ^2, kurz Reflexion, mißt die im Meßkreis vorhandene Energie. Die Einstellung ℓ ist die Verlängerung des Meßkreises gegenüber einer Brükke, deren Lage in Abschnitt 6 diskutiert wird.

Die für jedes Kölbchen charakteristischen Konstanten δ und δ_1 werden nach Drude (Wied.Ann.61,466,1897) bestimmt mit absorptionsfreien und leitfähigkeitsfreien Substanzen bekannter DK durch Bestimmung der Einstellungen ℓ nach

(1) $$ctg\,2\pi\frac{\ell}{\lambda} = \delta_1 + \varepsilon\delta \quad -$$

Diese Gleichung stellt eine Gerade in Abhängigkeit von der DK dar. - Für alle sonstigen Messungen gelten:

(2a und b) $$tg\,4\pi\frac{\ell}{\lambda} = \frac{2b}{a^2+b^2-1} \quad ; \quad b = ctg\,4\pi\frac{\ell}{\lambda} + \sqrt{ctg^2 4\pi\frac{\ell}{\lambda} - a^2 - 1} \quad ;$$

(3a und b) $$\rho^2 = \frac{a^2+b^2+1-2a}{a^2+b^2+1+2a} \quad ; \quad b^2 = 2a\frac{1+\rho^2}{1-\rho^2} - a^2 - 1 \quad .$$

Hierin bedeuten:
$$a = 60\,\kappa_\omega\lambda\delta = 6\cdot10^4\Lambda_\omega\gamma\delta\lambda \quad ; \quad b = \delta_1 + \varepsilon\delta \quad .$$

Sind Einstellung und Reflexion bekannt, so gilt:

(4a und b) $$a = \frac{1-\rho^2}{1+\rho^2-2\rho\cos 4\pi\frac{\ell}{\lambda}} \quad ; \quad b = \frac{1-\rho^2}{1+\rho^2-2\rho\cos 4\pi\frac{\ell}{\lambda}} \quad .$$

Für kleine ℓ vereinfacht sich die Formal (4a) zu

(4a') $$a = \frac{1+\rho^2}{(1-\rho)^2} \quad .$$

Diese Formeln bilden nur eine Variation der Schreibweise Drudes. Gegen seine Formeln und deren Herleitung ist niemals ein Einwand erhoben worden. Sie sind hergeleitet unter den Voraussetzungen, daß

1. im Kölbchen die Stromlinien mit den statischen Kraftlinien zusammenfallen,
2. durch den Energieverbrauch im Elektrolyten der Kopplungsgrad nicht verändert wird,
3. bei Längenänderungen des Meßsystems keine Kopplungsänderung eintritt,
4. die Strahlungsverluste vernachlässigbar klein sind,
5. das elektrolytgefüllte Kölbchen als einzige Dämpfung zu berücksichtigen ist.

3. Anordnung 1.

Die hier benutzte Anordnung ist entwickelt aus der von Voigt (ZS.f.Phys.44,70,1927) und Stips (ZS.f.Phys.88,197,1934). Im Gegensatz zu Drude, der den für die Wellenlänge maßgebenden Zwischenkreis durch eine gemeinsame Brücke fast unveränderlich mit dem Meßkreis koppelte, waren hier die beiden Kreise räumlich getrennt und konnten daher beliebig lose gekoppelt werden. Beide Kreise waren Paralleldrahtsysteme, die übereinander angeordnet wurden. Das obere diente als selektiver Zwischen-, das untere als Meßkreis. Über dem oberen Lechersystem befand sich die Kohlsche Ultrakurzwellenröhre in Barkhausen-Kurz-Schaltung. Da diese Anordnung Stips' nicht frei war von Einflüssen durch die Haltung des Beobachters, wurde eine leitende Wand aus 0,5 mm starkem Zink zum Abschirmen benutzt, in die beide Lechersysteme auf der dem Beobachter abgekehrten Seite eingelötet waren. Beide Kreise waren in ihrer Länge veränderlich. Die Intensität der Schwingungen im Meßkreis wurde mit einem induktiv schwach angekoppelten Kreis mit Thermokreuz gemessen. Alle Meßreihen mit dieser Anordnung 1 sind nicht voll auswertbar; denn stets wird die in Formel (3b) vorkommende Wurzel von einer gewissen Konzentration ab imaginär. Bei sehr großen Konzentrationen ist der ctg größer als (a^2-1) und die Formel ergibt wieder rein reelle Werte für die DK. Für δ ergab die Eichung stets negative Werte. Die Ursache dieses Versagens der Anordnung 1 konnte nicht geklärt werden.

4. Anordnung 2. (Abb.1 und 2)

Deswegen wurde an der Stelle des Meßkreises ein Loch in den Blechschirm geschnitten und der Kreis durch einen Hartgummiklotz gehalten. An dieser Seite war der Meßkreis durch ein Thermokreuz begrenzt. Dies lag in der Mitte einer Drahtbrücke. Meßkreis und Zwischenkreis waren 2 cm breit, und jeder der Paralleldrähte bestand aus Messing, zur Hälfte aus einem 3 mm starken, etwa 8 cm langen Röhrchen, in dem ein vorn gut eingepaßtes, 2 mm starkes Stäbchen verschiebbar war. Die Stäbe des Zwischenkreises trugen am Ende eine Platte aus Messing, sie waren auf der anderen Seite der Abschirmwand ebenfalls starr verbunden und konnten mit Hilfe einer Spindel um einige Zentimeter verschoben werden. Die Stäbe des Meßkreises (Fig.2) besaßen vorn kleine Löcher mit Gewinde, sodaß wahlweise Brücken und Kölbchen fest angeschraubt werden konnten. Die Stäbe waren nur so lang, daß ihr anderes Ende niemals über das, die feststehenden Röhrchen begrenzende Thermokreuz hinausreichte. An diesem Ende waren sie fortgesetzt zuerst durch zwei dünne, angesiegelte Glasröhrchen, dann durch dicke Glasstäbe. Verschoben wurden die Glasstäbe durch eine Spindel. Die Größe der Verschiebung wurde an ihnen mittels einer Schublehre auf 0,1 mm genau abgelesen. Diese Ablesung ist sicher genauer als die Einstellung der Messingstäbchen vorn im Meßkreis, weil die notwendigerweise sehr dünnen Glasröhrchen in sich ein wenig federn und die Reibung der Stäbchen in den Röhrchen des guten Kontaktes wegen nicht unter ein gewisses Maß sinken darf. Der Übergang von den Messingröhrchen zu den Stäbchen lag etwa in der Mitte der Kreise, also in der Nähe eines Stromknotens, wo der Einfluß dieser Übergangsstelle ein Minimum sein wird.

Beide Kreise lagen waagerecht und genau übereinander in einer Entfernung von 12 cm, noch 7 cm über der Mitte des Zwischenkreises lag der Heizfaden der Kohlschen Ultrakurzwellen-

röhre (K.Kohl, Ann.d.Phys.85,1,1928). Sie wurde aus Akkumulatoren betrieben. Konstanz der Wellenlänge und Schwingungsenergie stellte sich spätestens nach 15 Minuten in ausreichendem Maße ein. Die diesbezüglichen Anforderungen waren auch nicht sehr groß, da zwischen je zwei Messungen eine Vergleichsablesung mit H_2O gemacht wurde. Der Abstand zweier Vergleichsmessungen betrug maximal 10 Minuten, ihre größte Abweichung im Ausschlag etwa 12 %. Das Energiemaximum der Röhre lag bei 31,2 cm, dies war die bei den Versuchen benutzte Wellenlänge.

5. Prüfung der Anordnung 2 auf Zuverlässigkeit.

a) Die Entfernung der beiden Kreise voneinander war so gewählt, daß die Rückwirkung des Meßkreises auf den Zwischenkreis möglichst gering war, andererseits die auf jenen übertragene Energie ausreichte, um einwandfreie Ablesung zu gewährleisten. Als Kopplungsmaßstab dient die Schwächung der Energie im Zwischenkersi durch die Abstimmung des Meßkreises auf die Erregerwelle. Die Schwächung wurde gemessen mit Hilfe eines kleinen Kreises mit Thermokreuz, der ziemlich eng mit dem Zwischenkreis gekoppelt war. Da er sich dicht über dem Zwischenkreis befand, war er unbeeinflußt vom Meßkreis. Die größte Schwächung trat ein bei größtem Energieverbrauch im Kölbchen, d.h. bei sehr flachem Resonanzmaximum. Sie betrug etwa 2 % der im Zwischenkreis vorhandenen Energie. Die Voraussetzung genügend loser Kopplung beider Kreise war also erfüllt.

b) Die Größe des an der Stelle des Meßkreises in die Wand geschnittenen Loches war ohne Einfluß. Aus technischen Gründen war es mindestens 2 × 3,5 cm groß. Löcher von 4,o und 7,o und 10 cm Durchmesser änderten nichts an den gemessenen Verschiebungen und Ausschlägen. Auch ganz ohne Wand ergaben sich dieselben Werte. Da die Halterung bei kleinster Öffnung am festesten war, wurden in dieser Anordnung alle Messungen gemacht.

c) Die technische Ausführung des Meßkreises wurde geprüft: Der eine ausschiebbare Stab des Meßkreises wurde um 1,5 mm (1 % von $\frac{1}{2}\lambda$) verkürzt gegenüber dem anderen. Die Einstellungen ergaben sich anders, in den δ-Werten zeigten sich Abweichungen bis zu 23 %. Die Eichkurve für die Reflexion und auch die Rechnungsergebnisse änderten sich nicht. Hieraus erklären sich Differenzen in den Werten für δ für dasselbe Kölbchen, wenn eines der dünnen Glasröhrchen gebrochen und also ersetzt war. - Die beiden feststehenden Röhrchen wurden einige Millimeter vorn auseinandergebogen, mit angeschraubtem Kölbchen war das Lechersystem also ausgebaucht. Die Einstellungen zeigten keine Abweichung. - Die beiden Röhrchen wurden windschief zueinander eingesetzt, sodaß das Kölbchen stark schräg stand. Das Ergebnis waren geringe Änderungen der Einstellungen, keine Änderung in den Zahlenergebnissen. Wenn beide Röhrchen parallel schräg aufwärts oder abwärts gerichtet waren, ergaben sich keine Änderungen der Verschiebungen oder Ausschläge.

d) Die Höhe der Schraubenköpfe vorn am Meßkreis war von großem Einfluß. Ihre Dicke von 2 mm entsprach dem Durchmesser der ausschiebbaren Stäbchen. Kleine Unterlegscheiben innen zwischen den Kölbchenelektroden und Stäbchen verschoben

nur alle Längenablesungen um denselben Betrag. Erhöhung der Schraubenköpfe durch Unterlegscheiben konnten bei Anordnung 2 von 0,5 mm Dicke ab, also 1,3 mm Gesamthöhe, unauswertbare Ergebnisse ähnlich denen der Anordnung 1 hervorrufen. Die Höhe der Schraubenköpfe wurde mit 0,8 mm innerhalb des Bereiches gewählt, der ohne merkbaren Einfluß war.

e) Gleichzeitige Messungen mit dem Thermokreuz im Meßkreis und den auch bei Anordnung 1 benutzten induktiv gekoppelten Kreisen mit Thermokreuz ergaben keine Differenzen in den Verschiebungen und den Ausschlägen.

6. Der Bezugspunkt für die Einstellung ℓ.

Im Verlauf der Arbeit zeigte es sich, daß der Bezugspunkt der Einstellung ℓ bei der verwendeten Wellenlänge eine große Rolle spielt. Die Einstellung wird nach Drude " von einer Drahtbrücke ab" gerechnet. Hellmann und Zahn (Ann.d.Phys. 80, 191 und 81, 711,1926) schreiben: "Ersetzt man diese totalreflektierende Plattenbrücke durch den gefüllten Kondensator und bestimmt die Drahtverlängerung ℓ, bei der wieder Resonanz eintritt...". Alle anderen Veröffentlichungen über die Kölbchenmethode enthalten entweder das Zitat Drudes oder übergehen diesen Punkt. Er ist aber von großer Wichtigkeit, denn die Resonanzlänge des Systems, wenn es mit einer Plattenbrücke begrenzt ist, beträgt bei $\lambda = 30$ cm etwa 6 mm mehr, als wenn es mit einem geraden Draht begrenzt ist. Die Bezugspunkte der oben zitierten Autoren fallen also nicht zusammen. Demgemäß ergeben sich in den Resultäten Differenzen, die zum Teil nur aus der Nichtbeachtung dieser Frage erklärt werden können.

Bei der üblichen, auch hier verwendeten Apparatur ergibt eine Plattenbrücke die größte Resonanzlänge des Systems. Drähte von 2 mm Durchmesser als Brücke ergeben 0,60 cm weniger, dünnere Drähte 0,60 bis 0,65 cm. Die Glaskölbchen Nr.1 bis 4 mit Quecksilber oder bestleitender Salzsäure gefüllt, ergeben 0,45 bis 0,48 cm weniger als die Plattenbrücke. Weiterhin läßt sich mit Hilfe von Eichsubstanzen unter der Annahme des linearen Zusammenhanges in Gleichung (1) ein theoretischer Nullpunkt für die Einstellung berechnen; der so erhaltene Punkt fällt für alle Kölbchen stets mit dem Punkt zusammen, der sich mit Quecksilber und bestleitender Salzsäure ergab. Der gleiche Punkt war die Resonanzstellung einer besonders geformten Brücke. Diese "Kölbchenbrücke" bestand aus einer Kreisplatte mit zwei seitlichen Ösen, die an die Paralleldrähte geschraubt wurden. Die Platte stand senkrecht zur Richtung der Drähte. Die Kölbchenbrücke entsprach etwa der Fläche des an der Leitung beteiligten Teiles des Elektrolyten, wenn man das Kölbchen vom anderen Ende des Meßkreises aus betrachtete.

Da, wie Tabelle 1 zeigt, nach den Formeln Drudes, selbst bei nicht wachsender DK, für sehr große HfL die Einstellung dem Wert Null sich nähert, ist die Stellung des mit bestleitender Salzsäure gefüllten Kölbchens als der Nullpunkt für ℓ anzunehmen. Gleichzeitig erfüllt diese Stellung die Bedingung, daß die Werte von $(\mathrm{ctg}\, 2\pi \ell/\lambda)$, aufgetragen als Funktion der DK eine Gerade ergeben.

Tabelle 2 zeigt die Berechnung einer HCl-Meßreihe in Kölbchen 2 für verschiedene Nullpunkte. Die erste Zeile der Tabelle zeigt die Verkürzung der Resonanzlänge gegenüber der Blechbrücke bzw. die entsprechende Vergrößerung der Einstellung. Es ergibt sich:

1. Bei Verkürzungen über 0,45 cm ist die Eichgerade nach der einen Seite gekrümmt, bei solchen unter 0,45 cm nach der anderen. Nur bei dieser Verkürzung ist also die Krümmung Null; und nur für sie wird bei großen Konzentrationen die Einstellung gleich Null, wie es die Formeln Drudes fordern.
2. Bei Verkürzungen unter 0,45 cm ist neben nicht möglichen negativen Werten eine ebenfalls unmögliche Unstetigkeitsstelle für die DK vorhanden; unter 0,42 cm ergeben sich komplexe Werte; unter 0,1 cm errechnet sich ein schwer verständlicher negativer Wert für
3. Bei Verkürzungen über 0,52 cm ergeben sich bei großen Konzentrationen komplexe Werte.
4. Zwischen 0,45 und 0,52 cm ergibt sich beim HfL-Maximum ein kleines DK-Minimum, das unwahrscheinlich ist.
5. Bei sehr kleinen Verkürzungen ergibt sich ein geringes DK-Minimum für kleine Konzentrationen.

Die beiden Bedingungen der Formeln Drudes (Geradlinigkeit der DK-Eichkurve und $\lambda = 0$ für große HfL), das Experiment mit Quecksilber und die Rechnungsergebnisse entscheiden also eindeutig zugunsten des mit Hg und HCl festgestellten Nullpunktes.

Betrachtet man die Verkürzung der Resonanzlänge von 0,45 cm als "Brückenverkürzung" der Kölbchenbrücke, so ist leicht zu ersehen, warum diese Frage erst bei kurzen Wellen auftaucht. In der von Drude (Wied.Ann.60,5,1897) qualitativ bestätigten Formel für die Brückenverkürzung steht im Zähler: log $\frac{1}{\lambda}$ als Faktor. Bei gleichbleibenden Apparatdimensionen bleiben alle anderen in der Formel vorkommenden Größen ungeändert. Wegen des verhältnismäßig langsamen Abnehmens des log mit kleiner werdender Wellenlänge sind die bei den kleineren Wellen zu erwartenden Brückenverkürzungen relativ viel größer. Beträgt beispielsweise die Verkürzung einer Brücke bei einer Wellenlänge con 300 cm nur 1 cm, so ist sie bei einer solchen von 30 cm noch 0,6 cm. Da die Einstellung für Wasser bei den üblichen Anordnungen etwa 8 % der Wellenlänge beträgt, ist die Verkürzung einmal 3 %, das andere Mal aber 25 % ($\frac{1}{4}$) der abzulesenden Einstellung. Hier betrug die Verkürzung fast 30 % der mit dem meistbenutzten Kölbchen 2 für Wasser erhaltenen Verschiebung. Die Vergrößerung der Resonanzlänge gegenüber einer Drahtbrücke betrug fast 10 % jenes Wertes.

Diese Erschwerung der λ-Bestimmung ließe sich vermeiden, wenn man die Breite des Lechersystems und die Dicke der Drähte im Verhältnis der Wellenlänge verkleinern könnte. Drude benutzte eine Breite von 2 cm bei einer Wellenlänge von 75 cm. Demnach müßte sie bei 30 cm Wellenlänge nur 1 cm betragen. Das hat aber technische Schwierigkeiten: Die Kölbchen werden sehr klein, die δ groß und damit die Verschiebungen zu klein, um ausreichende Meßfehler zu liefern. Auch würde der Drahtdurchmesser nicht mehr die nötige Festigkeit besitzen, denn das Lechersystem soll sich selbst tragen.

7. Die Kölbchenfrage.

Die ersten Versuche mit Kölbchen aus anderem Material als Glas wurden von Bock (ZS.f.Phys.31,345,1925) und von Hellmann und Zahn (l.c.) gemacht. Ähnliche Versuche wurden hier wieder aufgenommen. Benutzt wurden Kölbchen aus Jenaer Glas 16,III;Hartgummi, Paraffin(Schmelzpunkt bei 70° C), Schwefel

und Bernstein. Ihre Konstanten zeigt Tabelle 3. Die Glaskölbchen waren teils mit, teils ohne Einschmelzglas ausgeführt. Die Elektroden bestanden sämtlich aus Platin und waren so ausgeführt, daß sie einen sicheren und unveränderlichen Kontakt am Lechersystem gewährleisteten: teils war der Platindraht breitgedrückt und durchbohrt, teils kleine Bleche mit Löchern auf den Draht aufgelötet. Die Meßresultate änderten sich nicht, wenn ein Kölbchen abgenommen und wieder angeschraubt wurde; die Ergebnisse waren also voll reproduzierbar. Alle Glaskölbchen zeigten geringere Ausschläge als die aus anderem Material. Mit einiger Vorsicht kann man daraus auf größere Absorption schließen.

Das Kölbchen aus Schwefel war zwischen zwei Glasröhren gegossen, die Elektroden waren warm eingesetzt und von selbst fest eingeschmolzen.

Die Ergebnisse des Paraffinkölbchens sind unbestimmt und unreproduzierbar, weil die Elektroden aus kleinen Blechstreifen nicht genügend fest im Kölbchenmantel saßen.

Das Kölbchen aus Hartgummi ergab reproduzierbare Werte. Die Elektroden waren in vorgebohrte Löcher heiß eingesetzt und mit etwas Picein außen befestigt. Sie saßen genügend fest.

Das Bernsteinkölbchen war verhältnismäßig klein. Mit heißem Draht waren Löcher in die Wand eingebrannt und die Elektroden außen mit ein wenig Siegellack befestigt, die erhaltenen Werte reproduzierbar.

Die Kölbchen aus Paraffin, Hartgummi und Bernstein waren nicht mit Aceton-Gemischen zu eichen. Deshalb wurde bei ihnen außer von Wasser die DK von 0,05-normaler Salzsäure angenommen (85,0) und aus den beiden gemessenen Einstellungen die Kölbchenkonstanten errechnet. Ihre Richtigkeit ergab sich aus der gleichen g^2-Eichkurve und aus den mit den anderen übereinstimmenden DK-Werten. Das Kölbchen aus Hartgummi zeigte die größten Ausschläge.

Mit allen Kölbchen wurden HCl-Lösungen beobachtet. Trotz der verschiedenen Materialien und der im Verhältnis 1:5 variierten Konstanten ergaben sich innerhalb der Versuchsgenauigkeit die gleichen Resultate (besonders im Bereich I). Sie zeigen die Tabellen 4 bis 6 (über ihre Berechnung vgl. die folgenden Kapitel.) Kölbchen 1 zeigt bei $\gamma = 0{,}05$ eine sehr niedrige DK. Kölbchen 4 bei großen Konzentrationen von den übrigen abweichende Ergebnisse. Dies Kölbchen war nicht genau kugelförmig wie die anderen, sondern in Richtung der Lecherdrähte breitgedrückt. Vielleicht fallen dadurch nicht mehr die Strom- und Kraftlinien zusammen. Ein dazu senkrecht, in Richtung der Elektroden breitgedrücktes Kölbchen (Nr.5) zeigte keine solche Anomalie.

8. Bestimmung der α, Eichung für reine DK-Messungen und Einteilung der Bereiche.

Nach Feststellung der guten Symmetrie aller Resonanzkurven wurde zur Zeitersparnis stets nur das Maximum und zwei Punkte gleichen Ausschlages bestimmt. Die erhaltenen Zahlen differierten nur selten um zwei Zehntelmillimeter.

Zur Bestimmung der Kölbchenkonstanten in Gleichung (1) wurden benutzt Wasser und Wasser-Aceton-Gemische. Da alle Messungen zwischen 20 und 21° vorgenommen waren, wurden die DK-Werte mit Drude so angenommen:

cm^3 Aceton in 100 cm^3 der Mischung	ε
0	79,5
10	74,6
20	70,2
100	20,2

Die Eichkurve war nach Bestimmung des Bezugspunktes der Einstellung mit 5-norm. Salzsäure für alle eichbaren Kölbchen eine Gerade. Kontrollmessungen mit Dioxan-Wasser-Gemischen zeigten keine Abweichungen von der Eichgeraden. Die Kölbchen 6 und 7 besaßen so große σ ,daß die σ, nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden konnten. Diese DK-Eichung erlaubt, nichtleitende Flüssigkeiten miteinander zu vergleichen. Experimentell festgelegt ist die Eichkurve in Gleichung (1) nur für DK-Werte unter 80, denn leider sind zuverlässige Eichflüssigkeiten mit größerer DK und verschwindend kleiner HfL bisher nicht bekannt.

Für die im Folgenden vor allem interessierende Messung leitender Substanzen unterscheiden wir zweckmäßigerweise drei Bereiche. Sie unterscheiden sich sowohl methodisch, wie in der Genauigkeit.

Mit Bereich I bezeichnen wir den oft benutzten geringer Leitfähigkeit. In ihm nimmt mit steigender Konzentration (und HfL) die Reflexion stark ab, die Einstellung aber bleibt fast konstant. Wenn wir also den Ausschlag, der der Reflexion etwa proportional ist, und die Einstellung in einem Diagramm gegeneinander auftragen, so erhalten wir für HCl in diesem Bereich die Punkte rechts in Fig.3. Die eine Begrenzung des Bereiches bildet also der Punkt mit $g^2 = 1$ für reines Wasser, als andere Begrenzung wo len wir den ziemlich plötzlichen Übergang zum Minimum der Reflexion ansehen, er entspricht einer HfL von $\kappa = 0{,}05$ und einer HCl-Konzentration wenig unter $f = 0{,}1$.

Der Bereich II umfaßt den Teil der Kurve im Reflexionsminimum, ihm entspricht ein relativ schmales Gebiet in der HfL (oder Konzentration): $0{,}05 < \kappa < 0{,}1$; $0{,}1 < f < 02$. Während aber im ganzen Bereich I die Genauigkeit befriedigend ist, sind die Messungen im Bereich II sehr ungenau und auch mehrdeutig.

Der Bereich III endlich umfaßt den Wiederanstieg der Reflexion und auch eine mögliche Abnahme bei allergrößten Konzentrationen. In diesem Bereich ist die Einstellung nahezu Null, also gilt hier die Gleichung (4a'). Die Meßgenauigkeit der HfL ist weit besser als in Bereich II, die DK ist nur zu schätzen.

9. Messung der DK von Eichelektrolyten im Bereich I, g^2-Eichung.

Bei den hier verwendeten HCl- und KCl-Eichlösungen wurde die HfL gleich der niederfrequenten angenommen, also das a mittels der niederfrequenten Leitfähigkeit berechnet, mit Hilfe von a und der Einstellung in Gleichung (2b) das b und daraus die DK bestimmt.

Da wir so a und b dieser Lösungen kennen, ist es möglich, in Gleichung (3a) den für alle folgenden Messungen wichtigen Reflexionsfaktor des gefüllten Kölbchens zu errechnen. Da er ein Maß ist für die im Meßkreis vorhandene Energie, kann man so nach der schon von Drude angegebenen Weise den beobachteten Resonanzausschlag des verwendeten Energiemessers

mit Hilfe der oben errechneten Werte in ϱ^2 eichen. Um die Energieschwankungen des Senders zu eliminieren, wurden die Ausschläge, die sich mit den Eichlösungen ergaben, verglichen mit einem kurz nachher mit Wasser erhaltenen Resonanzmaximum. In der Folge wird die so erhaltene Verhältniszahl mit "reduzierter Resonanzausschlag α_r" oder kurz mit Ausschlag bezeichnet. Die berechneten Reflexionswerte, aufgetragen in Abhängigkeit vom Ausschlag ergaben die Eichkurve Abb.4. Die Größe der erhaltenen Reflexion ist cet.par. proportional dem σ. Daher sind die bei gleicher HCl-Konzentration erhaltenen Reflexionsfaktoren und auch die Ausschläge bei den Kölbchen mit kleinem σ kleiner als bei denen mit großem. Die Eichkurve einzelner Kölbchen reicht nicht bis zu so kleinen Zahlwerten wie z.B. die von Kölbchen 1 mit dem kleinsten σ.

Die so gewonnenen Punkte in Bereich I ergeben sowohl mit HCl als auch mit KCl für alle Kölbchen gemeinsam einen glatten Verlauf der Eichkurve. Theoretisch ist im Gegensatz zur erhaltenen Kurve eine Gerade zu erwarten, denn einmal ist nach der Herleitung Drudes die Reflexion und andererseits, wegen des quadratischen Ansprechgesetzes des Thermokreuzes, der Resonanzausschlag direkt proportional der im Meßkreis vorhandenen Energie. Der hyperbelartige Verlauf der Kurve kann durch die zusätzliche Dämpfung, die das im Meßkreis liegende Thermokreuz verursacht, nicht erklärt werden, die Krümmung müßte dann entgegengesetzt sein.

Die Ergebnisse für HCl und KCl geben die Tabellen 4a bis c und Fig.5. Der maximale Fehler beträgt rund 3 %. Die vorhandenen Abweichungen gegenüber der Theorie von Debye-Falkenhagen (vgl. Falkenhagen,Elektrolyte,Lpz 1932,S.204 ff) sind keine Meßfehler und also beträchtlich. Schon Stips fand bei diesen Konzentrationen größere DK-Werte als sie die Theorie voraussagt. Hier sind die Abweichungen noch stärker. Die Ergebnisse aller Kölbchen stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode überein, bis auf die DK von $\gamma = 0{,}05$ in Kölbchen 1.

10. Messung mittlerer Konzentrationen der Eichelektrolyte (Bereich II)

Bei größeren Konzentrationen kommen wir in das Gebiet des nach Tab.1 erwarteten Minimums der Reflexion. In diesem Bereich II führt die Berechnung des Wertes aus der niederfrequenten Leitfähigkeit und ℓ für das eine Kölbchen zu Resultaten,die nicht in Übereinstimmung sind mit den Werten, die sich mittels anderer Kölbchen und anderer Konzentrationen für den gleichen Ausschlag ergeben. Diese nicht auf der Kurve liegenden Punkte sind in Abb.4 mit den römischen Ziffern der verwendeten Kölbchen bezeichnet. Meßfehler können diese Abweichungen nicht hervorrufen. Die Einstellung ist zwar wegen der Breite der Resonanzkurve nicht sehr genau zu bestimmen, dieser Fehler beträgt aber z.B. für Kölbchen 2, HCl, $\gamma = 0{,}1$ (Tabelle 5a, Zeile 1) nicht mehr als 3 % der Einstellung und 5 % des ctg. Wollte man diesen Punkt II zum Zeichnen der Eichkurve benutzen, so müßte sie ein nicht leicht verständliches Abbiegen vom allgemeinen Verlauf zeigen. Dieser Punkt läßt sich in Übereinstimmung mit der gezeichneten Kurve bringen, wenn man für $\gamma = 0{,}1$ das Λ und damit die HfL um ca. 12 % größer als den niederfrequenten Wert annimmt.

Bevor diese Korrektur vorgenommen wurde, konnten wir für die DK zwei Werte errechnen: den einen aus der niederfrequenten Leitfähigkeit und ℓ in Gleichung (2b), den anderen aus dem Leitfähigkeitswert und der mittels der Eichkurve für den Ausschlag erhaltenen Reflexion in Gleichung (3b). Durch die Vergrößerung des Wertes der Leitfähigkeit erhalten wir auf beiden Wegen den gleichen Wert für die DK. Für die Korrektur spricht bei dieser Konzentration, daß auch in fast allen anderen Kölbchen die etwa gleiche Vergrößerung der Leitfähigkeit eine der Kurve entsprechende Reflexion für den erhaltenen Ausschlag errechnen läßt, und damit eindeutige DK-Werte liefert. Für die Richtigkeit der Korrektur bei kleineren HCl-Konzentrationen des Bereiches II spricht auch, daß sie ebenso bei KCl im gleichen Sinne möglich ist.

Zu beachten ist, daß das davon abweichende Kölbchen 1 das einzige der Kölbchen ist, daß bis zu so kleinem Ausschlag Eichpunkte ergibt. Hier ist also nur durch den Mangel eines Vergleiches mit anderen Kölbchen ein genauerer Wert der Reflexion nicht mehr vorhanden, also die obige Korrektur nicht mehr möglich. (Kleinere Kölbchenkapazitäten lassen aber Messungen im Minimum deshalb nicht mehr zu, weil die Größe dieses Minimums cet.par. mit dem σ kleiner wird, und weil bei kleinen Reflexionswerten die Eichkurve sich zu stark der Waagerechten nähert, dann kleinen Unterschieden im Ausschlag sehr große in den Reflexionswerten entsprechen und daher die erreichbare Genauigkeit ungenügend ist. Unter eine Kölbchenkapazität von etwa 0,01 herunterzugehen, ist also bei Messungen mit Thermokreuz und mit der hier verwendeten oder einer größeren Wellenlänge nicht ratsam.)

Die Ergebnisse des Bereiches II sind also überaus unsicher. Die Tabellen 5 zeigen, daß die mittels der niderfrequenten Leitfähigkeit und der Einstellung berechneten DK-Werte klein sind, die mit demselben Leitfähigkeitswert und der Reflexion erhaltenen sehr groß. Der mit der Einstellung oder der Reflexion und dem korrigierten Wert für die HfL berechnete Wert der DK liegt stets dazwischen und ist sicherlich besser als die beiden anderen.

11. Messung großer Konzentrationen der Eichelektrolyte. (Bereich III)

Das im Vorstehenden betrachtete Gebiet sehr großer Unsicherheit endet dann, wenn kleine Einstellungen die Berechnung eines a -Wertes in Gleichung (4a') mit ausreichender Genauigkeit (um 3 %) gestatten. Wir haben hier nur den Resonanzausschlag und können von ihm auf die Reflexion schließen. Das aber mit einiger Sicherheit, wenn wir den bei kleinen Konzentrationen hergeleiteten Zusammenhang auf diese großen Konzentrationen übertragen. Die Ausschläge sind bei HCl für $f = 0{,}5$ in allen Kölbchen größer als für $f = 0{,}1$. Wir schließen daraus auf größere Reflexion, was formal durch den Anstieg in Tabelle 1 mit wachsendem a und b begründet werden kann. Ob im Bereich II und erst recht hier im Bereich größter Konzentrationen der Resonanzausschlag der tatsächlichen Reflexion in der durch Fig.4 dargestellten Weise mit der nötigen Genauigkeit proportional ist, ist nicht sicher und theoretisch bisher nicht begründet, aber sehr wahrscheinlich. Daher verwenden wir dies Verfahren, natürlich mit entsprechendem Vorbehalt.

Wir können hier mit Hilfe von Gleichung (3b) aus dem niederfrequenten Λ (bzw. a) und der Reflexion ein b berechnen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß wir wahrscheinlich das Λ zu klein annehmen. Einen zweiten, besseren Λ -Wert erhalten wir durch Gleichung (4a'), die für Einstellungen unter 0,1 cm hinreichend genau ist. Der mit diesem a berechnete Wert von b zeigt, wie im Bereich II zu kleine oder komplexe Werte.

Beachtenswert ist, daß in diesem Bereich die Länge des Systems kleiner ist als dort, wo wir die g^2-Eichung vornahmen. Bei Kölbchen 2 ist die gesamte Längenänderung des Systems aber nur 10 %, so daß die dadurch verursachte Kopplungsänderung klein sein wird. Ihr Einfluß auf die Höhe des Ausschlages und damit die abgelesene Reflexion bleibt unbeachtet (Vgl.S.4, Punkt 3).

Beim Überschreiten des Maximums der HfL bei wachsender Konzentration tritt ein deutliches Maximum in den Resonanzausschlägen auf. Wäre danach die DK klein, so müßte wieder eine meßbare Verschiebung auftreten, sie bleibt unterhalb der Meßgrenze. Daraus ist zu schließen, daß die DK von stärkst konzentrierter Salzsäure mehr als 400 beträgt.

Die Genauigkeit in der Berechnung der HfL ist befriedigend, für die DK kann man sehr verschiedene Werte errechnen, ihr Einfluß auf den allein der Berechnung dienenden Ausschlag ist gering.

Die Tabellen 6 zeigen die Ergebnisse des Bereiches III. Insgesamt lassen sich für die DK und HfL folgende Werte im Bereich II und III als wahrscheinlich annehmen für HCl:

γ	0,1	0,5	1,0	5,0	12,0
ε	100 ±5 %	250 ±10 %	300 ±15 %	1200 ±20 %	1000 ±50 %
Λ	430 10 %	550 ±20 %	650 ± 8 %	400 ±10 %	100 ±15 %

12. Messung beliebiger leitender Flüssigkeiten.

Bei Messung anderer Stoffe als der Eichelektrolyte wird mittels des reduzierten Resonanzausschlages die Reflexion bestimmt. Sein Wert und das gemessene ℓ ermöglichen in den Formeln (4a und b) die Berechnung von a und b. Bei Einstellungen kleiner als 0,1 cm ist (4a') eine gute Näherung für die Größe von a. Auch bei diesen Flüssigkeiten unterscheiden wir die drei Bereiche: den Bereich I mit ausreichender Genauigkeit, den sehr unsicheren Bereich II und den Bereich III. Die Mehrdeutigkeit in Bereich II und III ist hier nur scheinbar vermieden, denn wir haben keine zweite Größe wie die niederfrequente Leitfähigkeit bei den Eichelektrolyten zur Berechnung der abweichenden Werte. Hier haben wir leider nur die Eichkurve (ABB.4) und demgemäß nur einen Wert für die mit Hilfe des Ausschlages bestimmten Reflexion. Gemessen wurden H_2SO_4 $MgSO_4$, MCl_2.

Die Messungen zeigen die Tabellen 7 bis 9 und Fig.6. Auch hier werden die DK-Werte der Theorie stark überschritten. Die Abweichungen sind am stärksten bei H_2SO_4. $MgSO_4$ dagegen bleibt bei größeren Konzentrationen stark hinter der theoretischen Kurve zurück.

Zuerst errechnet wurde das a. Dann läßt sich die DK einmal errechnen nach Gleichung (4b) aus Einstellung und Reflexion oder besser - wegen des kleiner werdenden ℓ und der Ungenauigkeit im Nenner - mittels der weniger kritischen Gleichung (3b) aus a und Reflexion. Die Differenzen zwischen diesen Werten sind nie groß. Die HfL-Werte sind nahe bei $\rho^2 = 1$, wegen der Kleinheit von $(1-\rho^2)$ mit großem Fehler behaftet, nicht aber die DK-Werte. Der im allgemeinen genaueste Bereich liegt in der Mitte der Eichkurve (Abb.4). Abschätzend kann man sagen, daß alle HfL-Werte etwas zu klein ausfallen und die DK zu groß. Die Abweichungen halten sich aber innerhalb von etwa 3 % in den DK-Werten und 8 % in der HfL, ausgenommen die allerersten Werte. Die letzten Werte bei kleinem Ausschlag sind etwa um den vollen Fehler zu klein.

Die Genauigkeit des Bereiches II ist sehr gering. Die Fehler überschreiten 10 % der errechneten Werte. Die Werte der HfL sind sicher zu klein.

Im Bereich III steigen die Werte der HfL bis zum Maximum und fallen danach sehr. Die DK nimmt stark zu, der Fehler in ihrer Berechnung ist aber sehr groß. Die Genauigkeit der HfL nach Gleichung (4a') ist befriedigend.

13. Zusammenfassung.

Abschließend läßt sich sagen, daß zwei Punkte der Kölbchenmethode geklärt erscheinen:

Einmal ist als Bezugspunkt der Einstellung die Kölbchenstellung zu wählen, die sich mit sehr stark leitenden Elektrolyten ergibt (HCl: $\gamma > 2{,}0$).

Zweitens haben im Bereich I mit brauchbarer Genauigkeit die Kölbchenmaterialien oder -Konstanten verschwindend geringen Einfluß auf das Ergebnis.

Untersucht wurden HCl und KCl als Eichelektrolyten, $MgCl_2$, $MgSO_4$ und H_2SO_4. Die Ergebnisse im Bereich I wurden in Abb.4 und 5 mit der Theorie von Debye-Falkenhagen verglichen. Bis auf $MgSO_4$ ist ein viel stärkeres Anwachsen der DK mit der Theorie gefunden worden. Der Vergleich von HCl und KCl zeigt, daß die Säure sich sehr unterscheidet vom Kalisalz.

Nicht ganz geklärt erscheint die Ausdehnung der Methode auf große Konzentrationen im oder jenseits des ρ^2-Minimums. Hier sind die Ergebnisser sehr unsicher.

Als Ergebnis ist festzustellen, daß die DK dieser großen Konzentrationen große Werte annimmt, und daß ein deutliches Maximum der HfL auftritt. Dies liegt für HCl bei einer Äquivalentkonzentration zwischen 1 und 2, für H_2SO_4 bei einer solchen um 3.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Landwirtschaftlich-Tierärztlichen Fakultät der Universität Berlin. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor O.v.Baeyer, danke ich für eine Reihe wertvoller Ratschläge und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Tabelle Nr.1

ℓ und φ^2 in theoretischer Abhängigkeit von a(HfL) und b(Dk). Die obere der beiden gegebenen Zahlen ist ℓ in % von λ , die untere φ^2.

Werte von a:	Werte von b: 1,o	2,o	5,o	10,o
0	12,5 1,o	7,14 1,o	3,14 1,o	1,55 1,o
1,o	6,30 o,20	6,88 o,50	3,03 o,84	1,55 o,96
3,o	1,89 o,29	2,49 o,32	2,34 o,71	1,41 o,90
5,o	o,33 o,46	1,09 o,50	1,61 o,76	1,28 o,85
10,o	o,o8 o,67	o,28 o,68	o,66 o,72	o,78 o,82
100	o o,96	o o,96	o o,96	o,o1 o,96

Es ist

$a = C_o \cdot \kappa$

$b = C_1 + C_2 \cdot \varepsilon$

(vgl. Seite 2)

Tabelle Nr2

HCl-Meßreihe in Kölbchen 2, berechnet für verschiedene Nullpunkte der Einstellung:

	"Verkürzung" gegenüber der Plattenbrücke in cm:					
δ	o,o		o,45		o,55	
(Mittel)	o,o531		o,o329		o,o298	
δ_1	-o,13		o,30		o,42	
γ	ℓ	ε	ℓ	ε	ℓ	ε
o	1,18	80	1,63	80	1,73	80
o,o1	1,14	77	1,59	82	1,69	80
o,o2	1,09	80	1,54	83	1,64	83
o,o6	o,85	94	1,30	86	1,40	87
o,1o	o,44	186	o,99	102	1,09	97
o,20	-o,o4	-4	o,41	300	o,51	250
o,40	-o,34	+	o,11	sehr	o,21	sehr groß
2,o	-o,45	+	o	groß	o,1o	+

+ = komplexer Wert.

Tabelle Nr.3

Die Daten der Kölbchen

Nr:	Material	δ	δ_1	C	ℓ_{H_2O}	z
1.	Jenaer Glas	o,o133	o,24	12,6	3,25	o,45
2.	"	o,o329	o,3o	5,5	1,63	o,45
3.	"	o,o4o9	o,41	4,8	1,5o	o,57
4.	"	o,o363	o,41	4,3	1,32	o,47
5.	"	o,o688	o,34	3,o	o,85	o,63
8.	Paraffin	o,o3	o,4	2	1,5	o,6
9.	Schwefel	o,o215	o,25	10,1	2,36	o,5o
10.	Hartgummi	o,o69	o,2o	1,6	o,87	o,45
11.	Bernstein	o,o3o7	o,15	-	1,82	o,58

Es ist

C Widerstands-kapazität

z "Verkürzung" in cm.

Tabelle Nr.4a

Ergebnisse für HCl im Bereich I für Kölbchen 2 .

γ	Λ	l	α_r	f^2	ε
o,oo2	390	1,63	o,90	o,99	80
o,oo4	387	1,62	o,80	o,98	80
o,oo7	383	1,62	o,65	o,93	81
o,o1	380	1,59	o,55	o,90	82
o,o2	378	1,54	o,38	o,83	83
o,o4	375	1,40	o,23	o,72	85
o,o6	365	1,30	o,16	o,66	86

Tabelle Nr.4b

Ergebnisse für KCl im Bereich I für Kölbchen 2 .

γ	Λ	l	α_r	f^2	ε
o,oo6	126	1,62	o,80	o,98	80
o,o24	119	1,61	o,65	o,93	81
o,o6	114	1,59	o,40	o,84	81
o,12	112	1,52	o,22	o,73	82
o,24=	110	1,35	o,15	o,61	84

Tabelle Nr.4c

Ergebnisse für HCl im Bereich I für alle Kölbchen außer 2 .

γ	Λ	l	α_r	f^2	ε	Kölbchen
o,o1	380	3,23	o,44	o,87	80	1
		1,30	o,71	o,92	80	3
		1,45	o,60	o,90	80	4
		o,80	o,70	o,94	81	5
		2,35	o,48	o,88	81	9
		o,86	o,72	o,94	80	10
		1,81	o,52	o,90	81	11
o,o5	375	3,07	o,12	o,51	80	1
		1,12	o,23	o,73	85	3
		1,24	o,18	o,7o	85	4
		o,67	o,35	o,81	86	5
		2,03	o,13	o,59	86	9
		o,70	o,31	o,80	85+	10
		1,54	o,13	o,60	85+	11
o,10	365	2,12	o,o9	o,46	115	1

Die durch + bekennzeichneten Werte dienten der Eichung in δ.

Tabelle Nr.5b (Tab.Nr.5a auf der nächsten Seite)

Ergebnisse für KCl im Bereich II für Kölbchen 2 .

γ	Λ	l	α_r	mit Λ ber. f^2	mit Λ ber. ε	nach Abb.4 f^2	nach Abb.4 ε	Korrigiert Λ_ω	Korrigiert f^2	Korrigiert ε
o,60	100	o,54	o,13	o,82	230	o,58	99	130	o,58	100
1,o	98	o,22	o,18	o,95	610	o,68	145	nicht zu korr.		

Tabelle Nr.5a

Ergebnisse für HCl im Bereich II .

γ	Λ	l	α_r	mit Λ ber. ρ^2	mit Λ ber. ε	nach Abb.4 ρ^2	nach Abb.4 ε	korrigiert Λ_ω	korrigiert ρ^2	korrigiert ε	Kölbchen
o,1	365	o,99	o,11	o,63	102	o,55	85	400	o,55	97	2
		o,70	o,18	o,76	120	o,67	97	440	o,67	108	3
		o,78	o,15	o,73	130	o,62	93	460	o,62	99	4
		o,43	o,22	o,80	110	o,72	80	410	o,72	104	5
		1,43	o,10	o,54	110	o,52	104	410	o,52	105	9
		o,43	o,25	o,85	130	o,75	93	440	o,75	96	10
		1,07	o,09	o,65	115	o,49	85	430	o,49	90	11
o,2	360	o,41	o,15	o,86	300	o,63	121	nicht zu korr.			2

Tabelle Nr.6a

Ergebnisse für HCl im Bereich III für Kölbchen 2

γ	Λ	l	α_r	nach Abb.4 ρ^2	nach Abb.4 ε	nach Gl.(4a') Λ_ω	nach Gl.(4a') ε	
o,4	350	o,11	o,27	o,77	221	650	-	
o,7	330	o,o1	o,39	o,84	330	550	110	
1,o	320	-o,o1	o,51	o,89	510	570	-	
2,o	220	o	o,75	o,95	1100	650	-	
6,o	130	o	o,99	o,99	4050	1000	-	unsicher, da zu nahe bei $\rho^2 = 1,o$.
12,o	41	o	o,91	o,98	2300	270	-	

Tabelle Nr.6b

Ergebnisse für KCl im Bereich III für Kölbchen 2

1,o	65	o,o2	o,39	o,82	290	156	140	

Tabelle Nr.6c

Ergebnisse für HCl im Bereich III für alla Kölbchen außer 2 .

γ	Λ	l	α_r	nach Abb.4 ρ^2	nach Abb.4 ε	nach Gl.(4a') Λ_ω	nach Gl.(4a') ε	Kölbchen	
1,o	320	o,o1	o,37	o,83	800	800	-	1	
		o,o2	o,62	o,92	580	600	-	3	
		-o,o1	o,53	o,89	440	500	163	4	
		o,o1	o,45	o,86	590	650	-	9	
		o,o1	o,75	o,95	550	600	-	10	
		-o,o1	o,52	o,91	680	770	-	11	
5,o	160	o	o,85	o,96	2900	700	-	1	
		o	o,90	o,97	1600	360	-	3	
		o	o,73	o,95	900	240	-	4	
		o	o,81	o,98	1400	320	-	5	
		o	o,75	o,95	1800	380	-	9	
		o	1,oo	o,99	2500	600	-	10	nahe bei $\rho^2 = 1,o$!
		o	o,84	o,97	1900	460	-	11	
12,o	47	o	o,66	o,93	1800	170	650	1	
		o	o,81	o,96	1200	110	-	3	
		o	o,65	o,93	600	65	-	4	
		o	o,68	o,94	1600	130	710	9	
		o	o,95	o,99	1400	130	-	10	
		o	o,78	o,96	1800	140	-	11	

Tabelle Nr. 7

Ergebnisse im Bereich I für Kölbchen 2

	γ	l	α_r	ϱ^2	ε	Λ berechn.	Λ niederfr.
a) H_2SO_4	o,oo8	1,64	o,68	o,94	81	336	351
	o,o18	1,61	o,48	o,88	81	279	330
	o,o36	1,59	o,30	o,79	80	257	
	o,150	1,o8	o,12	o,57	87	240	
b) $MgSO_4$	o,o18	1,59	o,87	o,96	80	113	71
	o,o90	1,54	o,54	o,90	84	56	57
	o,18	1,41	o,37	o,82	86	52	44
	o,90	1,22	o,16	o,66	93	26	30
c) $MgCl_2$	o,o10	1,60	o,72	o,95	82	240	102
	o,o50	1,59	o,54	o,90	81	90	96
	o,15	1,53	o,29	o,79	84	100	84
	o,25	1,23	o,14	o,60	90	60	71

Tabelle Nr. 8

Ergebnisse im Bereich II für Kölbchen 2

	γ	l	α_r	ϱ^2	ε	Λ berechn.	Λ niederfr.
a) H_2SO_4	o,26	o,63	o,13	o,59	105	250	
	o,36	o,38	o,17	o,66	132	270	308
b) $MgCl_2$	o,80	o,78	o,12	o,57	90	61	63
	2,o	o,15	o,21	o,71	100	58	

Tabelle Nr. 9

Ergebnisse im Bereich III für Kölbchen 2

	γ	l	α_r	ϱ^2	ε	Λ_ω	
a) H_2SO_4	1,1o	o,o8	o,31	o,8o	172	240	
	2,3o	o,o1	o,67	o,94	8oo	287	
	3,7o	o	o,83	o,97	16oo	365	
	12,4	o	o,8o	o,96	14oo	53	
	37,o	o	o,24	o,74	-	6	(konz.Schwefels.)
b) $MgCl_2$	4,o	o,o5	o,24	o,74	48o	54	
	8,o	o	o,22	o,72	-	24	

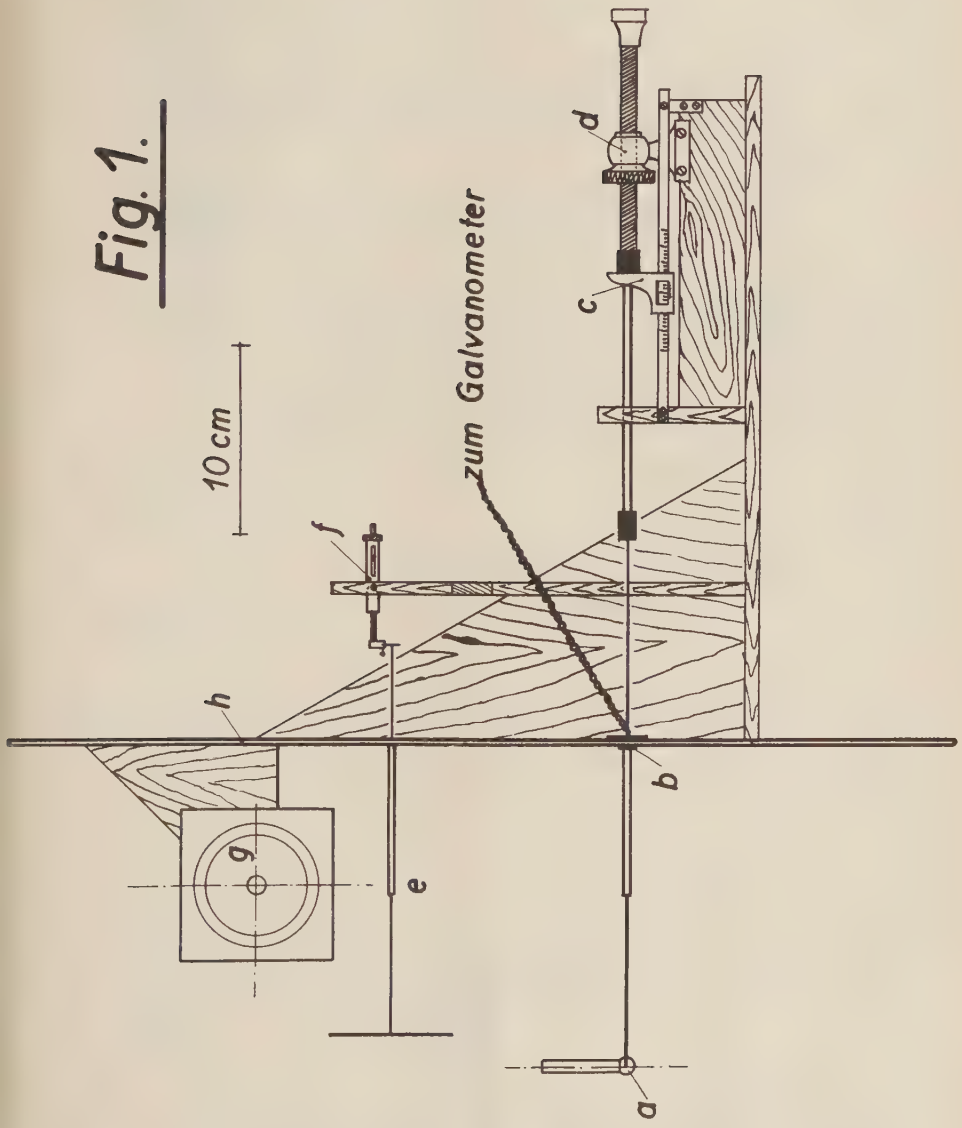
Zu Seite 17 :

Text zu Abb.1

Die zu den Messungen benutzte Anordnung 2

Es ist: a das Kölbchen, b der tragende Hartgummiklotz, c die Schublehre zum Ablesen der Resonanzlängen, d die Spindel des Meßkreises, e der Zwischenkreis, f seine Spindel, g die Kohlsche Röhre, h die abschirmende Zinkwand.

Fig. 1.



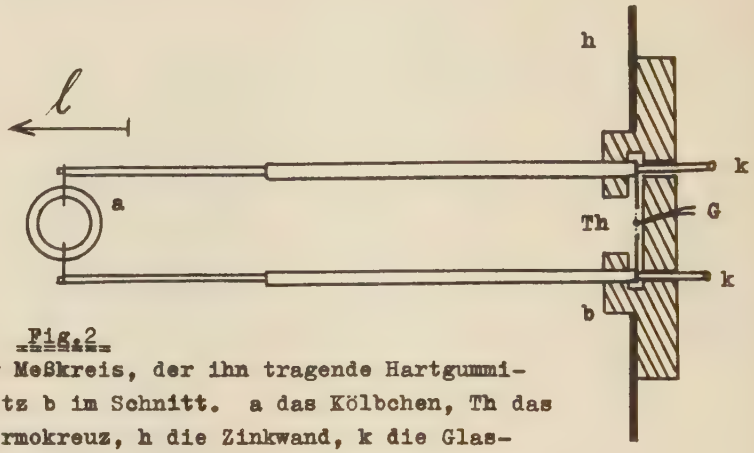


Fig. 2

Der Meßkreis, der ihn tragende Hartgummiklotz b im Schnitt. a das Kölbchen, Th das Thermokreuz, h die Zinkwand, k die Glasröhrchen, G die Verbindung zum Galvanometer.

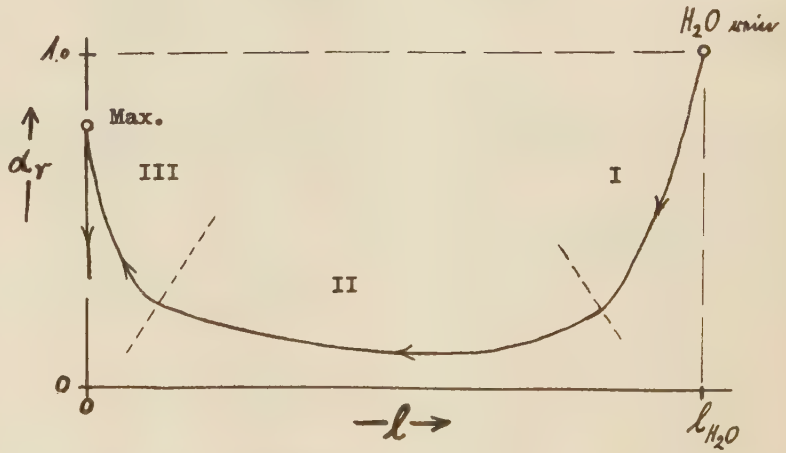
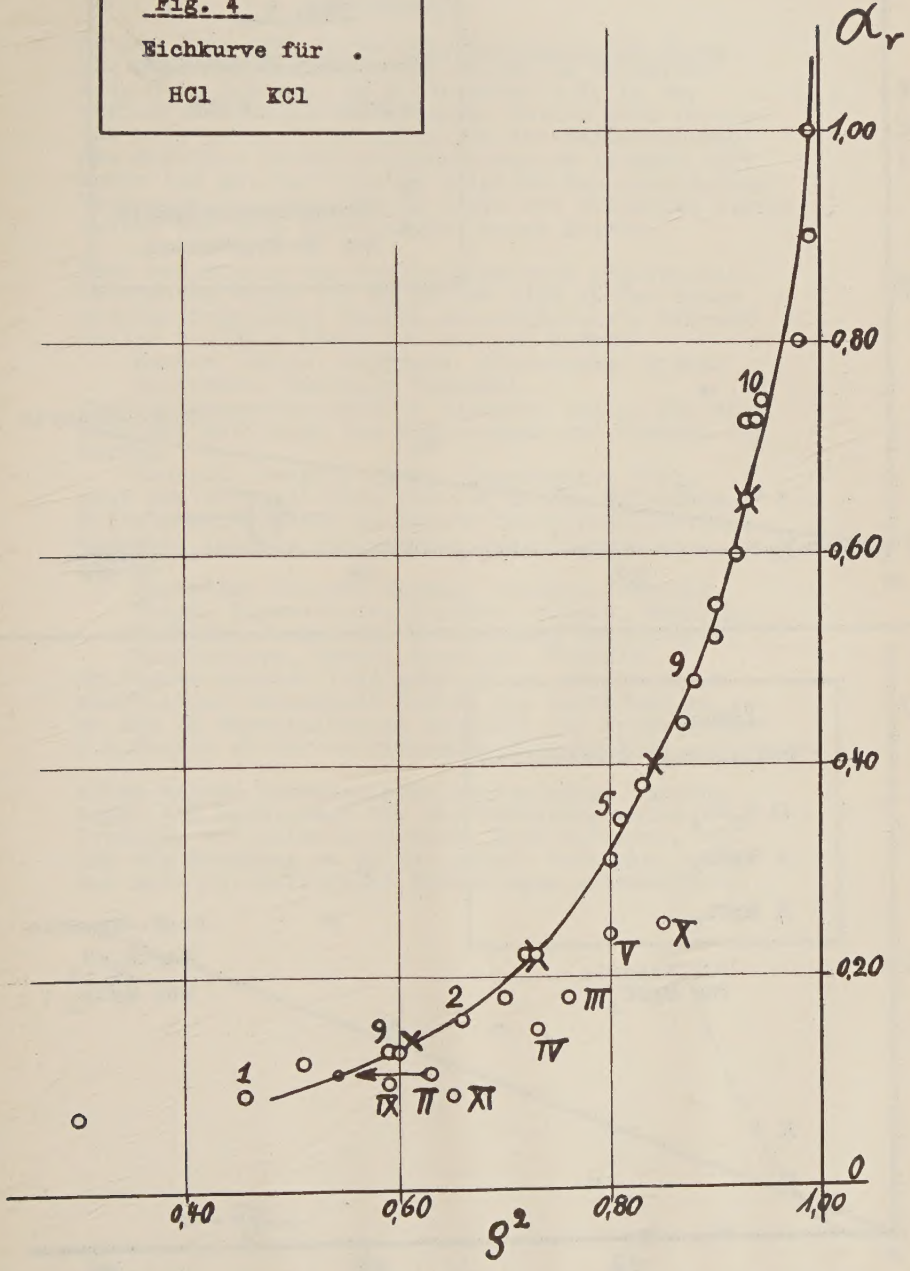


Fig. 3

Die Einteilung in die drei Bereiche zum Messen von leitenden Flüssigkeiten. Über der Einstellung l ist der Resonanzausschlag α_r aufgetragen. Mit zunehmender Konzentration wird die Kurve im Pfeilsinne durchlaufen .

Fig. 4
Eichkurve für .
HCl KCl



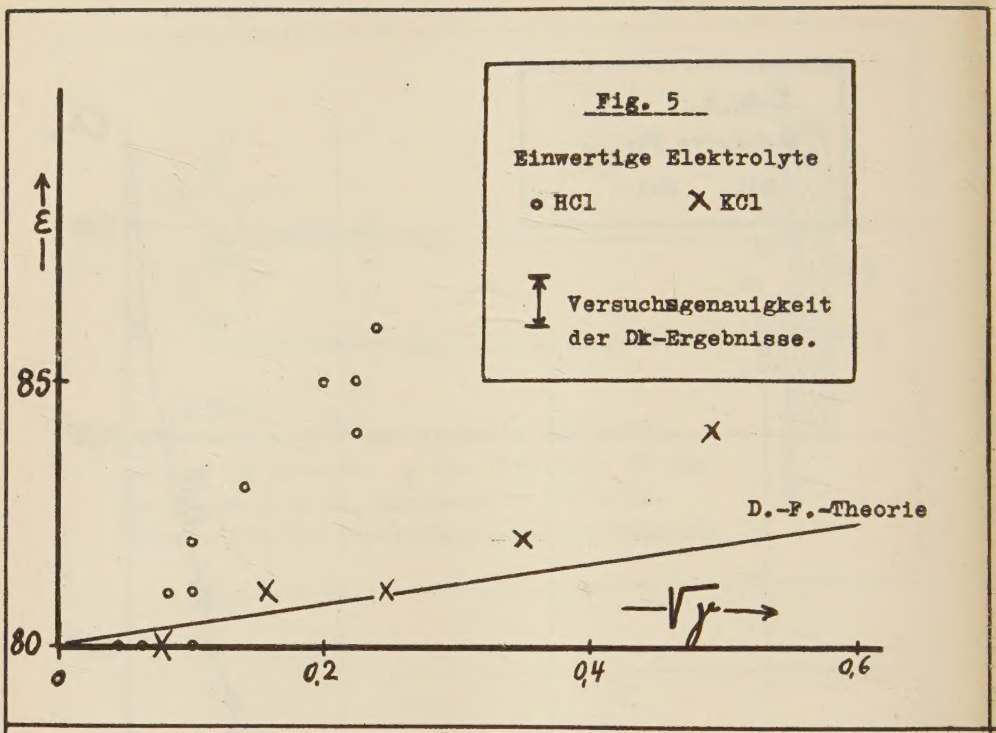


Fig. 5
Einwertige Elektrolyte
o HCl
X KCl
Versuchsgenauigkeit der Dk-Ergebnisse.
ε
85
80
D.-F.-Theorie
0
0,2
0,4
0,6

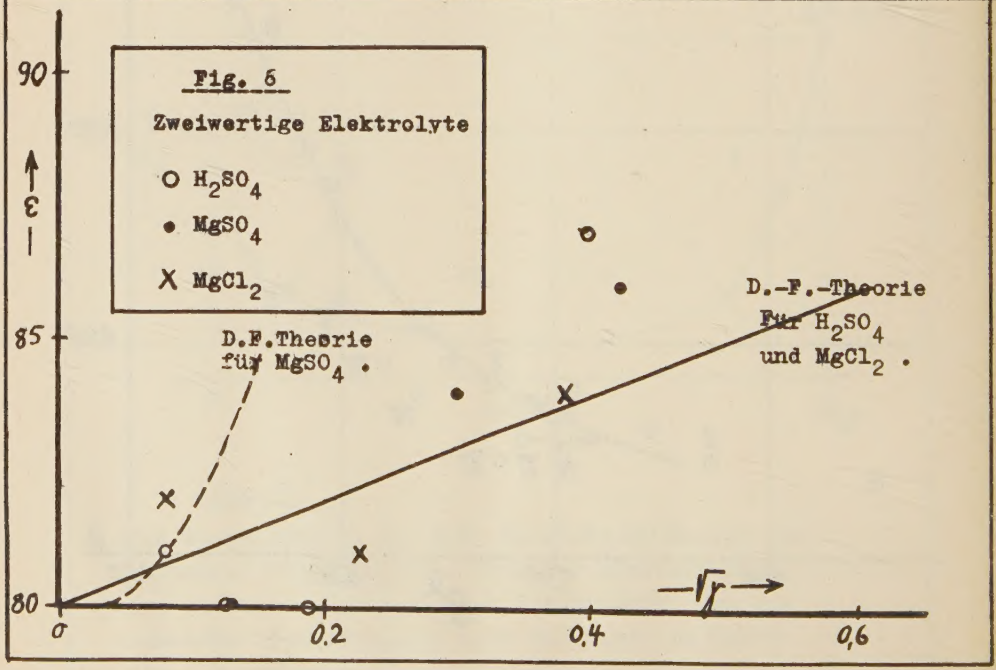


Fig. 6
Zweiwertige Elektrolyte
O H_2SO_4
• $MgSO_4$
X $MgCl_2$
ε
90
85
80
D.F.Theorie für $MgSO_4$
D.-F.-Theorie Für H_2SO_4 und $MgCl_2$
0
0.2
0,4
0,6

Lebenslauf.

Am 26. Juni 1907 wurde ich, Karl-Heinrich Riewe, als Sohn des Kaufmanns Emil Riewe in Frankfurt a.d. Oder geboren, am 8.September d.J. in der evgl.St.Marien-Kirche getauft. Ostern 1928 bestand ich mein Abiturientenexamen an der Realabteilung des dortigen Friedrichsgymnasiums.Am 17.März 1931 wurde ich mit der Tochter Brigitte des Architekten Thomas Dyllus getraut. Im Laufe des folgenden Jahres verlor ich kurz nacheinander meine Eltern.

Nach Beendigung des vorgeschriebenen praktischen Halbjahres wurde ich im Herbst 1928 an der Technischen Hochschule Berlin immatrikuliert. Während zweier Semester hörte ich bei den Herren

Hanner, Hertz, Hoffmann, Riebensahm, Rothe, Salkowski, Wedding, Westphal.

Im Wintersemester 1929/30 besuchte ich an der Universität Göttingen die Vorlesungen und Übungen der Herren

Courant, Franck, Klemm, Neugebauer, Pohl.

Seit dem 25.April 1930 bin ich an der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin immatrikuliert.Hier besuchte ich die Vorlesungen bzw. Übungen der Herren

Baeumler, Brauer, Czerny, Dessoir, Dovifat, Feigl, Hammerstein, Kiebitz, v.Laue, Möglich, v.Mises, Pollaczek, Pringsheim, Erh.Schmidt, Schrödinger, Schur, Spranger, Wehnelt.

Im Sommersemester 1934 gehörte ich der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin als Gasthörer an, wo ich im Physikalischen Institut bei Herrn Prof. O.v.Baeyer an der vorliegenden Dissertation arbeitete.

Allen meinen hochverehrten akademischen Lehrern danke ich herzlichst für die Förderung meiner Studien, vor allem aber Herrn Prof.v.Baeyer, dem ich die Anregung zu meiner Arbeit verdanke, und der mich mit wertvollen Ratschlägen unterstützte.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H.,Berlin NW 7